# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-227954

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

A 6 1 K 7/13

8615-4C

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平5-13447

(22)出願日

平成5年(1993)1月29日

(71)出願人 390003171

大阪エヤゾール工業株式会社

大阪府大阪市西区西本町 2丁目 5番19号

(72)発明者 寺元 圭一郎

滋賀県大津市膳所一丁目25-14

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

# (54) 【発明の名称 】 毛髪用着色料

## (57)【要約】

【目的】 塗布しやすく、毛髪に対する着色性、艶およ び櫛通り性にすぐれ、これらの性質が比較的長時間持続 するとともに、毛髪にべたつきやごわつきを付与しない 毛髪用着色料を提供すること。

【構成】 油溶性染料および一般式(I): 【化6】

$$CH_{3} - \begin{cases} R^{1} & R^{3} \\ SiO \\ R^{2} & R^{4} \end{cases} = \begin{cases} R^{5} \\ SiO \\ R^{4} \\ R^{6} \end{cases} = CH_{3}$$
 (1)

(式中、 $R^1 \sim R^6$  はそれぞれ独立してメチル基または フェニル基、nは650 ~20000 の整数を示す) で表わさ れるシリコーンを含有してなる毛髪用着色料。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 油溶性染料および一般式(I) : 【化1】

$$CH_{3} - \underset{R^{2}}{\overset{R^{1}}{\underset{|}{\text{ch}}}} \left( \underset{|}{\overset{R^{3}}{\underset{|}{\text{ch}}}} \right) \underset{|}{\overset{R^{5}}{\underset{|}{\text{ch}}}} = CH_{3}$$
 (I)

(式中、 $R^1 \sim R^6$  はそれぞれ独立してメチル基または フェニル基、nは650  $\sim$ 20000 の整数を示す) で表わされるシリコーンを含有してなる毛髪用着色料。

【請求項2】 油溶性染料0.01~20重量%および一般式(I) で表わされるシリコーン0.1 ~40重量%を含有してなる請求項1記載の毛髪用着色料。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は毛髪用着色料に関する。 さらに詳しくは、塗布しやすく、毛髪に対する着色性、 艶および櫛通り性にすぐれ、これらの性質が比較的長時 間持続し、しかも毛髪にべたつきやごわつきを付与する ことがなく、各種へアカラー化粧品に好適に使用しうる 毛髪用着色料に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、毛髪の色調を変える化粧料、いわゆる染毛剤には、酸化染料を使用した酸化染毛剤、酸性染料を使用した酸性染毛剤、顔料や色素を使用した毛髪着色料がある。

【0003】しかしながら、前記酸化染毛剤は、使用時 に酸化染料と酸化剤とを反応させなければならない性質 上、使用時に水を添加したり、これら2つの成分を混合 しなければならず、その操作が煩雑であり、また酸化剤 によって毛髪が損傷を受けるおそれがある。また、前記 酸性染毛剤は、地肌も染色してしまうという欠点がある ので、該染色剤を地肌に付着しないようにするための染 毛用具を用いなければならないなどといった煩雑な操作 が必要であり、簡便さに欠けるという欠点がある。ま た、前記毛髪着色料は、前記酸化染毛剤や酸性染毛剤の ような欠点がなく、手軽に使用しうる一時的な染毛剤と して一般に広く使用されているものであるが、顔料やそ の他の色素を油脂や樹脂により物理的に毛髪に付着させ るものであるため、顔料などの毛髪への密着性が充分で. なく、また油脂を使用したものにはべたつきが生じ、樹 脂を使用したものにはごわつきが生じるという欠点があ る。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、 前記従来技術に鑑みて塗布しやすく、毛髪に対する着色 性、艶および櫛通り性にすぐれ、これらの性質が比較的 長時間持続し、しかも毛髪にべたつきやごわつきを付与 することがない毛髪用着色料を開発することを目的とし て鋭意研究を重ねた結果、油溶性染料と特定のシリコーンを併用したばあいには、前記目的が違成されることをようやく見出し、本発明を完成するにいたった。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、油溶性染料および一般式(I):

【0006】 【化2】

$$CH_{3} - \underset{R^{2}}{\overset{R^{1}}{\underset{|}{\text{ch}}}} \left( \underset{R^{4}}{\overset{R^{3}}{\underset{|}{\text{ch}}}} \right) \underset{R^{6}}{\overset{R^{5}}{\underset{|}{\text{ch}}}} - CH_{3}$$
 (1)

【0007】 (式中、 $R^1 \sim R^6$  はそれぞれ独立してメチル基またはフェニル基、nは650  $\sim$ 20000 の整数を示す) で表わされるシリコーンを含有してなる毛髪用着色料に関する。

#### [0008]

【作用および実施例】本発明の毛髪用着色料は、前記したように、油溶性染料および一般式(I):

[0009]

【化3】

$$CH_{3} - \underset{R^{2}}{\overset{R^{1}}{\downarrow}} \left( \underset{R^{4}}{\overset{R^{3}}{\downarrow}} \right) \underset{n}{\overset{R^{5}}{\downarrow}} - CH_{3}$$
 (1)

【0010】(式中、 $R^1 \sim R^6$  はそれぞれ独立してメチル基またはフェニル基、nは650  $\sim$ 20000 の整数を示す)で表わされるシリコーンを含有したものである。

【0011】本発明に用いられる油溶性染料は、顔料を用いたばあいと対比して毛髪への付着性にすぐれ、色調がより自然で感触が良好である。したがって、本発明の毛髪用着色料は、毛髪の感触が良好なまま自然な色調を比較的長時間持続させうるものである。

【0012】前記油溶性染料の具体例としては、たとえばオイルレッドXO(化粧品用赤色505号)、薬用スカーレット(緋赤色)(同赤色501号)、スダンIII(同赤色225号)、エローOB(同黄色405号)、エローAB(同黄色404号)、キノリンエロー(同黄色204号)、スダンブルーB(同青色403号)、オレンヂSS(同橙色403号)、キニザリングリーンSS(同緑色202号)、アリズリンパープルSS(同紫色201号)などがあげられ、これらのなかから目的とする多彩に応じて適宜選択して1種または2種以上が用いられる。

【0013】前記油溶性染料の配合量は、えられる毛髪用着色料に対して0.01~20%(重量%、以下同様)、なかんづく0.1~10%であることが好ましい。かかる配合量が前記範囲よりも少ないばあいには、着色が充分でなくなる傾向があり、また前記範囲をこえるばあいには、

一度に着色するために着色の度合をコントロールすることが困難となる傾向がある。

【0014】本発明に用いられるシリコーンは、前記したように、一般式(I) で表わされるものである。

【0015】一般式(I) において、n は650 ~20000 の整数であるが、好ましくは5000~10000 の整数である。かかるnが前記範囲よりも小さいばあいには、粘度が低くなってシリコン皮膜の毛髪への付着持続性がわるくなり、したがって、前記油溶性染料も毛髪から離脱しやすくなる傾向があり、また前記範囲をこえるばあいには、粘度が高くなりすぎて毛髪への伸展性がわるくなり、色むらが生じる傾向がある。また、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> はそれぞれ独立してメチル基またはフェニル基である。

【0016】前記シリコーンの配合量は、えられる毛髪用着色料に対して0.1~40%、なかんづく0.5~30%であることが好ましい。かかる配合量が前記範囲よりも少ないばあいには、えられる毛髪用着色料の毛髪への付着性が低下するようになる傾向があり、また前記範囲をこえるばあいには、粘度が高くなるとともに溶解しにくくなる傾向がある。

【0017】なお、本発明の毛髪用着色料は、前記油溶性染料および一般式(I)で表わされるシリコーンを必須成分とするものであり、該毛髪用着色料の残部としては、たとえば以下に示す成分などが用いられる。

【0018】たとえばえられる毛髪用着色料を毛髪に塗布しやすくするためには、残部として揮発性油を配合することが好ましい。

【0019】前記揮発性油の代表例としては、たとえば 一般式(II):

[0020]

【化4】

$$CH_{3} - SiO + SiO + CH_{3} + CH_{3} + CH_{3} + CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} + CH_{3} + CH_{3}$$

【0021】 (式中、mは0~5の整数を示す) で表わされるメチルシロキサン、一般式(III) :

[0022]

【化5】

$$\begin{bmatrix}
CH_3 \\
SiO \\
CH_3
\end{bmatrix}_{p}$$
(III)

【0023】(式中、pは3~8の整数を示す)で表わされる環状シリコーン、沸点が260 ℃以下のイソパラフィン系炭化水素などがあげられ、これらの揮発性油は通常単独でまたは2種以上を混合して用いられる。なお、

これらの揮発性油のなかでは、環状シリコーンは前記一般式(I)で表わされるシリコーンとの相溶性が良好で臭気がないので、本発明においてとくに好適に使用しうるものである。

【0024】前記イソパラフィン系炭化水素の具体例としては、たとえばアイソゾール200、アイソゾール300、アイソゾール400(以上、日本石油化学(株)製、商品名); IPソルベント1016、IPソルベント1620、IPソルベント2028(以上、出光石油化学(株)製、商品名); アイソパーA、アイソパーC、アイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、アイソパー M (以上、エクソン化学(株)製、商品名)などの合成イソパラフィン(軽質)などがあげられる。

【0025】前記揮発性油の配合量は、前記シリコーンの配合量によって異なるが、通常、毛髪への塗布を容易にするためには、前記シリコーンの配合量(重量)の1倍以上、なかんづく2倍以上であることが好ましく、またあまりにも配合量が多いばあいには、毛髪を被覆する前記シリコーンの量が少なくなり、油溶性染料の毛髪への付着性が小さくなるので、20倍以下、なかんづく10倍以下であることが好ましい。

【0026】本発明の毛髪用着色料は、前記油溶性染料とシリコーンとを混合したものであってもよく、また界面活性剤を用いて前記油溶性染料とシリコーンとを乳化させたものであってもよく、かかる剤型にはとくに限定はない。

【0027】また、本発明の毛髪用着色料の残部としては、たとえば前記以外のジメチルシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどのシリコーン油;流動パラフィン、イソパラフィン、スクワラン、αーオレフィンオリゴマーなどの炭化水素油;ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、アジピン酸ジイソプロピルなどのエステル油、オリーブ油、ホホバ油、アルニカ油、ミンク油、メドウフォーム油などの天然動植物油などを配合してもよい。これらの成分の配合量は、あまりにも多いばあいには、べたつきが生じ、使用感がわるくなるとともに、触れたときに離脱し、手や衣類を汚しやすくなるので、毛髪用着色料に対して30%以下、なかんづく1~10%であることが好ましい。

【0028】また、本発明の毛髪用着色料に乾燥性を付与する目的で、残部としてたとえばエタノールなどの低級アルコールを配合してもよい。該低級アルコールの配合量は、えられる毛髪用着色料の乾燥性が向上するので好ましいが、あまりにも多いばあいには、毛髪を痛める原因となるので、えられる毛髪用着色料に対して20%以下、なかんづく1~10%であることが好ましい。

【0029】また、本発明の毛髪用着色料には、さらに えられる毛髪用着色料に対して20%以下、なかんづく0. 5~10%の範囲内でたとえばプラスサイズL-53P(互 応化学工業(株)製、商品名)、ユカフォーマーAM75(三菱油化ファイン(株)製、商品名)、HCポリマー(大阪有機化学工業(株)製、商品名)などの毛髪セット用樹脂;オキシベンゾン、メトキシケイ皮酸オクチル、サリチル酸オクチルなどの紫外線吸収剤;1,3ープチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールなどの多価アルコール類;パラオキシ安息香酸エステル、フェノキシエタノールなどの防腐剤;酢酸 d1ーαートコフェロール、ジブチルヒドロキシトルエンなどの酸化防止剤;香料などの成分を残部として配合してもよい。

【0030】本発明の毛髪用着色料は、各種賦型剤を配合することにより、たとえばムース、ミスト、オイル、ローション、クリームなどの剤型で用いられる。

【0031】本発明の毛髪用着色料を用いてエアゾール 製品とするばあいには、その調製方法にはとくに限定が ないが、前記油溶性染料、一般式(I)で表わされるシリ コーンおよび残部の各種成分を混合して溶解したものを 噴射剤と混合し、一般に用いられているエアゾール用耐 圧容器に通常の方法で充填する方法などがあげられる。

【0032】前記噴射剤としては、たとえばジメチルエーテル、液化石油ガス、フルオロカーボンなどの液化ガス、 $CO_2$  ガス、 $N_2$  ガス、 $N_2$  のガスなどの圧縮ガスなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、かかる噴射剤の配合量は、毛髪用着色料に対して0.3 ~90%、なかんづく0.6 ~80%であることが好ましい。

【0033】つぎに本発明の毛髪用着色料を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0034】実施例1~7および比較例1~4 (ヘアカラーオイル)

表1および表2に示す各成分を混合して溶解し、ヘアカラーオイルをえた。

【0035】えられたヘアカラーオイルの物性として塗布のしやすさ、毛髪に対する着色性、艶、櫛通り性、べたつきおよびごわつきを以下の方法にしたがって調べた。その結果を表1および表2に示す。

【0036】なお、表1および表2中のA~Dの評価基準は以下のとおりである。

【0037】 (評価基準)

A: Oが16名以上。

B: 〇が12~15名。

C: Oが8~11名。

D: Oが7名以下。

【0038】 (イ) 塗布のしやすさ

無作為に抽出した男女20名の各毛髪の束5gに試料2gを塗布したときの塗布のしやすさを以下の評価基準にしたがって評価した。

【0039】 (評価基準)

〇:なめらかで垂れにくく塗布しやすい。

△:ややねばりがあるか、または少し垂れやすくやや塗布しにくい。

×:ねばりがひどいか、または垂れがひどく塗布しにくい。

## 【0040】(ロ)毛髪に対する着色性

無作為に抽出した男女20名の各白髪の毛束5gに試料2gを塗布して5~6回プラッシングしたのち、3時間乾燥させた。こののち、ブラッシングを100回繰り返した毛束を目視により観察し、以下の評価基準にしたがって評価した。

【0041】 (評価基準)

〇:着色が均一で色むらがない。

△:着色が不均一で部分的に色むらが認められる。

×:着色が不充分で全体的に色むらが目立つ。

#### 【0042】(ハ) 艶

無作為に抽出した男女20名の各毛髪の東5gに試料2gを塗布して5~6回プラッシングしたのち、3時間乾燥させた。このときの毛髪の艶について塗布していない毛束と目視により比較し、以下の評価基準にしたがって評価した。

【0043】 (評価基準)

〇:塗布していない毛束と比べてかなり艶がある。

△: 塗布していない毛束と比べて少し艶がある。

×:塗布していない毛束と同程度の艶しかない。

#### 【0044】 (二) 櫛通り性

無作為に抽出した男女20名の各毛髪の東5gに試料2g を塗布したのちプラッシングし、櫛通りについて塗布し ていない毛束をブラッシングしたばあいと比較し、以下 の評価基準にしたがって評価した。

【0045】 (評価基準)

○: 塗布していない毛束と比べてかなりなめらかに櫛が 通る。

△: 塗布していない毛束と比べて少しなめらかに櫛が通 る。

×: 塗布していない毛束と同程度の櫛通り性である。

## 【0046】 (ホ) べたつき

無作為に抽出した男女20名の各毛髪の東5gに試料2gを塗布して5~6回プラッシングしたのち、3時間乾燥させた。このときの毛髪のべたつきについて指で触れて以下の評価基準にしたがって評価した。

【0047】 (評価基準)

○: ほとんどべたつきを感じず、さらっとした感触である。

 $\Delta$ : ややべたつきを感じる。

×:かなりべたつきを感じる。

#### 【0048】(へ) ごわつき

無作為に抽出した男女20名の各毛髪の束5gに試料2gを塗布して5~6回ブラッシングしたのち、3時間乾燥させた。このときの毛髪のごわつきについて指で触れて

以下の評価基準にしたがって評価した。

【0049】 (評価基準)

〇:ごわつきを感じず、なめらかな感触である。

△:ややごわつきを感じる。

×:かなりごわつきを感じる。

[0050]

【表1】

[0051]

	比較例番号	1	2	3	4
	シリコーンB	_	<b>–</b> .	20	20
	シリコーンD	20	_	_	_
配	シリコーンE		20	· <del>-</del>	-
合	スダンブルーB	0.5	0.5	-	. –
成	ブリリアントブルーFCF (食用青色1号)	<u>-</u>	<del>-</del> .	0.5	. <del>-</del>
分	インジゴ (青色201号)	-		_	0.5
1%	デカメチルシクロペンタシロキサン	74.5		_	_
-	オクタメチルシクロテトラシロキサン	· <del>-</del>	74.5	74.5	74.5
	流動パラフィン	_	5	_	<u> </u>
	ミリスチン酸イソプロピル	5	<u>-</u>	5	5
	塗布のしやすさ	В	D	В	С
物	毛髪に対する着色性	C.	C	D .	D
	艶	В	, <b>A</b>	C	C .
	櫛通り性	A	В	В	В
性	べたつき	В	$\mathbf{B}$	В	В
	ごわつき	A	С	С	С

【0052】なお、表1および表2中のシリコーンA~Eは、一般式(I) において $R^1 \sim R^6$  がすべてメチル基で、n がそれぞれ650、6000、19000、300 または3000 0であるシリコーンを表わす。

【0053】表1に示された結果から、実施例1~7で えられたヘアカラーオイルは、塗布しやすく、毛髪に対 する着色性、艶および櫛通り性にすぐれ、毛髪にべたつ きおよびごわつきを付与しないことがわかる。

【0054】これに対して、表2に示された結果から、比較例1でえられた一般式(I)においてnが650未満であるシリコーンを含有したヘアカラーオイルは、とくに毛髪に対する着色性に劣り、べたつきを付与し、一方、比較例2でえられた一般式(I)においてnが20000をこえるシリコーンを含有したヘアカラーオイルは、とくに

粘度が高いため塗布しにくく、着色性に劣り、ごわつき を付与することがわかる。

【0055】さらに、表2に示された結果から、比較例3および4でえられた水溶性染料(比較例3)または顔料(比較例4)を含有したヘアカラーオイルは、とくに着色性に劣ることがわかる。

【0056】実施例8(ヘアカラームース)

表3に示す(A)成分を混合して溶解したものと(B) 成分を混合して溶解したものとをエアゾール用耐圧容器 (満注量:200ml)に注入し、噴射剤として(C)成分を充填して混合し、ヘアカラームースをえた。

[0057]

【表3】

表 3

	<u> </u>	
	配合成分	配合割合 (%)
-	シリコーンF	2
(4)	スダンブルーB	0. 2
(A)	<b>デカメチルシクロペンタシロキサン</b>	8
	流動パラフィン	3
	ジメチルシロキサン-メチル (ポリオ キシエチレン) シロキサン共重合体	1
	ポリオキシエチレン(20)オレイルエ ーテル	0. 5
(B)	ジエチル硫酸ビニルピロリドン- N,N' - ジメチルアミノエチルメタクリル 酸共重合体(20%水溶液)	5
	95%エタノール	5
	精 製 水	65.3
(C)	液化石油ガス	1 0
	<u>수</u> 하	100

【0058】なお、表3および以下の表4~6中のシサコーンFは、一般式(I) において $R^1 \sim R^6$  がすべてメチル基で、nが7000であるシリコーンを表わす。

【0059】えられたヘアカラームースの物性を実施例1~7と同様にして調べた。その結果を表7に示す。

【0060】実施例9 (ヘアカラーミスト)

表4に示す (A) 成分を混合して溶解したのち、これをエアゾール用耐圧容器 (満注量:200ml)に注入し、噴射剤として(B) 成分を充填して混合し、ヘアカラーミストをえた。

【0061】 【表4】

表

	配合割合 (%)	
	シリコーンF	2
(A)	スダンブルーB	0. 2
(A)	デカメチルシクロペンタシロキサン	14.8
	流動パラフィン	3
(B)	液化石油ガス	8 0
	合 計	100

【0062】 えられたヘアカラーミストの物性を実施例 1~7と同様にして調べた。その結果を表7に示す。

【0063】実施例10 (ヘアカラーローション) 表5に示す(A)成分を混合して溶解したものと(B) 成分を混合して溶解したものとを混合してヘアカラーローションをえた。

[0064]

【表5】

表 5

	配合成分	配合割合 (%)		
(A)	シリコーンF	. 3		
	スダンブルーB	0. 3		
	軽質イソパラフイン	1 2		
	スクワラン	5		
	ポリオキシエチレン (20) ポリオキ シプロピレン (8) セチルエーテル	1		
(B)	テトラオレイン酸ポリオキシエチレ ンソルビット	0. 5		
(15)	95%エタノール	10		
	プロピレングリコール	5		
	精 製 水	63.2		
	合 計	100		

【0065】えられたヘアカラーローションの物性を実施例1~7と同様にして調べた。その結果を表7に示せ

表6に示す成分を混合して溶解し、ヘアカラークリームをえた。

【0067】 【表6】

.【0066】実施例11(ヘアカラークリーム)

	•
配合成分	配合割合(%)
シリコーンF	2
スダンブルーB	0. 2
デカメチルシクロペンタシロキサン	8
流動パラフィン	5 .
ミリスチン酸イソプロピル	5
セタノール	1
テトラオレイン酸ポリオキシエチレン ソルビット	3
グリセリルモノステアレート	i
グリセリン	1 0
精 製 水	64.8
合 計	100

【0068】えられたヘアカラークリームの物性を実施例1~7と同様にして調べた。その結果を表7に示す。

【0069】 【表7】

-	_
<b>=</b>	

			物	1	±	
実施例 番号	塗布の しやすさ	毛髪に 対する 着色性	艶	櫛通り性	べたつき	ごわつき
8	Α	A	A	Α	A	A
9	A	A	A	Α	Α	A
10	A	A	Α	A	A	A
11	A	Α.	Α	A	Α	A

【0070】表7比示された結果から、実施例8~山で えられた毛髪用着色料は、塗布しやすく、毛髪に対する 着色性、艶および櫛通り性にすぐれ、毛髪にべたつきお よびごわつきを付与しないことがわかる。

[00.71]

4 【発明の効果】本発明の毛髪用着色料は、塗布しやすく、毛髪に対する着色性、艶および櫛通り性にすぐれ、これらの性質が比較的長時間持続するとともに、毛髪にべたつきやごわつきを付与しないので、各種へアカラー化粧品に好適に使用しうるという効果を奏する。